

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-234755

(43)Date of publication of application : 24.08.1992

(51)Int.Cl.

G03C 1/79
B32B 27/10
D21H 27/36
D21H 19/44
D21H 27/00

(21)Application number : 03-000174

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.1991

(72)Inventor : JINNO FUMIO

(54) PRODUCTION OF SUBSTRATE FOR PHOTOGRAPHIC PRINTING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a base for photographic printing paper useful to produce photographic printing paper forming a sharp photographic image and having superior surface smoothness and glossiness.

CONSTITUTION: A coating layer of combined particles contg. polyolefin resin particles and a white pigment is formed on at least one side of a sheetlike base body melted by heating and solidified to form a resin coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234755

(43) 公開日 平成4年(1992)8月24日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/79		8910-2H		
B 3 2 B 27/10		7258-4F		
D 2 1 H 27/36				
		7199-3B	D 2 1 H 1/02	C
		7199-3B	1/28	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-174

(22) 出願日 平成3年(1991)1月7日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 神野 文夫

東京都江東区東雲1-10-6 王子製紙株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

(54) 【発明の名称】 写真印画紙用支持体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 鮮鋭な写真画像を形成する写真印画紙の製造に有用であり、かつ表面平滑性および光沢性にすぐれた写真印画紙用支持体を製造する。

【構成】 シート状基体の少なくとも1面上に、ポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料とを含む複合粒子の塗工層を形成し、この塗工層を加熱熔融し、固化することによって樹脂被覆層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状基体の少なくとも写真乳剤を塗布する側の表面に、ポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層を形成するに際し、ポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料とを含んでなる複合粒子を含む塗工層を前記シート状基体の前記表面に形成し、この塗工層を乾燥し、加熱・溶融し、これを固化することによって前記樹脂被覆層を形成することを特徴とする、写真印画紙用支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は写真印画紙用支持体、特にポリオレフィン樹脂を用いる樹脂被覆紙を有する写真印画紙用支持体の製造方法に関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、写真画像の鮮鋭性を向上させ、表面平滑性、表面光沢を改善した写真印画紙用支持体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現今の写真印画紙用支持体としては、紙からなる原紙の両面にポリオレフィン樹脂被覆層を形成した樹脂被覆紙が最も広く実用されている。このような支持体は、以前に使用されていたパライタ紙に比べて、現像処理の迅速化および現像処理中の耐水性や寸法安定性が良好であり、物理的強度が高く、フェロタイプ乾燥がいらないなどの利点を有している。

【0003】 写真用印画紙には、写真乳剤塗工面が鏡面をなしているのと、エンボスなど型付けを施したものがあるが、鏡面タイプの写真用印画紙においては、さらに高光沢のものが要求されてきている。樹脂被覆用原紙は、天然パルプを主体とした繊維スラリーから、長網、円網、ツインワイヤーなどの抄紙機を用いて抄造される。

【0004】 また原紙にポリオレフィン樹脂を被覆する従来方法としては押し出し機のTダイより溶融したポリオレフィン樹脂をフィルム状に形成して押し出し、走行している原紙上に流下させ、クーリングロールとプレスロールにより両者を貼り合わせる方法、すなわち押し出しコーティング法が一般的に用いられている。このような樹脂被覆層を有する支持体を用いて作製された写真印画紙において、写真画像の鮮鋭性、解像度を向上させる方法としては、樹脂被覆層中に白色顔料、特に二酸化チタンを混合して樹脂被覆層の不透明度を高くすることが広く行なわれている。しかしながら、従来から行なわれている押し出しコーティング法では、樹脂中に均一分散含有せしめ得る白色顔料の量は20%程度が上限であり、この程度の白色顔料含有量では得られる写真画像の鮮鋭性、解像度に限界があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、写真画像の鮮鋭性を向上させ、鏡面をなす樹脂被覆層の表面平滑

性、および表面光沢を向上させることのできる、写真印画紙用支持体の製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、樹脂被覆層をポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料とを含む複合粒子を含む塗布液層を乾燥、加熱溶融して形成することによって達成される。すなわち、本発明の写真印画紙用支持体の製造方法はシート状基体の少なくとも写真乳剤を塗布する側の表面に、ポリオレフィン樹脂を主成分として含む樹脂被覆層を形成するに際し、ポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料とを含んでなる複合粒子を含む塗工層を、前記シート状基体の前記表面に形成し、この塗工層を乾燥し、加熱・溶融し、これを固化することによって前記樹脂被覆層を、形成することを特徴とするものである。

【0007】 すなわち本発明方法において、ポリオレフィン樹脂の粒子の表面に、白色顔料を、例えばコーティング、またはその他の物理的方法により固定化して得られた、ポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料との複合粒子を水または有機溶媒などに分散して塗布液を調製し、この塗布液をシート状基体、例えば原紙の少なくとも写真乳剤塗布側表面に塗工し、乾燥するか、或は複合粒子を直接シート状基体上に付着させて塗工層を形成し、この塗工層に平滑なロールまたはフィルムを当てて加熱することによってポリオレフィン樹脂を溶融し、これを固化成膜化して樹脂被覆層が形成される。

【0008】 本発明の写真用支持体製造方法において、樹脂被覆層中に50%程度まで白色顔料を配合することが可能であるため、従来の写真用支持体に比べて、写真画像の鮮鋭性を大幅に向上することが可能となり、また樹脂被覆層の表面平滑性も著しく向上する。

【0009】

【作用】 次に本発明方法の構成および作用について詳説する。本発明方法に用いられるポリオレフィン樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリ- α -オレフィン、例えばポリプロピレン、ポリブテン、およびポリペンテン、エチレン- α -オレフィン共重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体、特に直線状低密度エチレン- α -オレフィン重合体、並びにこれらの2種以上の混合物などから選ぶことができる。これらの樹脂は、合成する際に粒子化したものの、または粉砕などによって粒子化したもののいずれであってもよい。その平均粒子径は0.1~100 μm 、であることが好ましく、より好ましくは1~10 μm 程度であって、その形状は真球状のものであることが好ましい。

【0010】 本発明方法に用いられる白色顔料は、二酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛などのような無機顔料、並びにポリスチレン、およびポリアクリル系樹脂などのような有機顔料から適宜選

ことができるが、その平均粒子径は、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明方法に特に好ましい、白色顔料は二酸化チタンである。

【0011】ポリオレフィン粒子と白色顔料とから複合粒子を作製する方法に格別の限定はなく、例えば、接着液中に白色顔料を分散した顔料分散液を、ポリオレフィン樹脂粒子を浮遊させた流動系中にスプレーすることによって、ポリオレフィン樹脂粒子の表面に白色顔料を被覆するコーティング法や、予め乾燥したポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料粉体とを混合し、この混合物を一般10 的な粉砕機（例えばボールミル、ロールミル、オングミル、サンドミルなど）で処理してポリオレフィン粒子表面に白色顔料粒子を付着する方法、および乾燥状態でポリオレフィン樹脂粒子と白色顔料を混合し、この混合粉体を高速気流に乗せて壁面に衝突させるなどの方法によって機械的エネルギーを粒子に印加し、それによってポリオレフィン樹脂粒子の表面に白色顔料粒子を物理的に付着固定する高速気流中衝撃法などを用いることができる。本発明方法において、複合粒子中の白色顔料の含有量50 量を50%程度まで増大することも可能であるが一般には、25~40%（重量）であることが好ましい。

【0012】本発明方法において、上記複合粒子を含む塗工層が、シート状基体の、少なくとも写真乳剤を塗布すべき側の表面上に形成される。塗工層形成方法には、格別の定義がない。例えば、塗工層形成のために、前述のようなポリオレフィン樹脂-白色顔料複合粒子を水または有機溶媒に分散して分散塗布液を調製し、この分散液をシート状基体、例えば原紙に塗工・乾燥するか、または複合粒子を乾燥状態で直接シート状基体表面上に固定化する。このような乾燥状態における複合粒子の固定化には、静電粉体コーティング法および溶射法などの方法が用いられる。その際に、複合粒子に、必要に応じて界面活性剤、接着剤、離型剤、導電剤等の常用の添加剤を含有せしめることができる。また、塗工にはバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター等の通常の塗工機を利用することができる。

【0013】支持体の乳剤を塗工すべき面が鏡面をなしている場合、上記のようにして形成された複合粒子含有塗工層表面に、平滑なロール、またはフィルムを当ててこれを加熱する。その際の加熱温度は、塗工層中のポリ40 オレフィン樹脂の融点に応じて適宜設定される。この加熱温度が、低い場合には、ポリオレフィン樹脂が十分に溶融しないためにこれを成膜化することが難しく、しかし、温度が高い場合には、シート状基体例えば原紙が熱によって変質し、得られる支持体表面の白色度が不十分になる。一般に、樹脂被覆層の重量は $15 \sim 60 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

【0014】また、加熱する際にフィルム、またはロールの平滑面を溶融した樹脂被覆層表面に転写して、平滑な樹脂被覆層表面を得るためには、フィルム、又はロー

ルの表面が十分平滑であることが要求される。その表面の粗さは、触針粗さ計によってRa値（中心平均粗さ）を測定したとき、その値が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0015】また加熱の際に用いる平滑表面転写用フィルムは、耐熱性、剥離性の優れたものであることが必要であり、そのようなフィルムとしては、ポリプロピレン、ビニロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン樹脂、フッ素含有樹脂、セルロース系樹脂、塩素化ゴム、ポリ塩化ビニリデン、酢酸ビニル共重合体、ポリブテン、ポリエチレンオキサイド、ポリウレタン、ポリイミドなどからなるフィルムが例示される。これらのフィルムは、その熱収縮率が3%以下であることが好ましい。

【0016】本発明方法に用いられるシート状基体としては、天然パルプ、合成パルプ、あるいはそれらの混合物よりなる紙が利用できる。これらの紙には、目的に応じて公知の紙力増強剤、サイズ剤、着色剤、蛍光増白剤などを添加してもよい。

【0017】

【実施例】本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらにより限定されるものではない。なお文中の「%」は、特に断らない限り「重量%」を表す。なお、実施例において、樹脂被覆層の表面平滑性、および光沢度、並びに画像の鮮鋭性は下記方法によって測定評価された。

1. 平滑性

JIS B0601の方法に従って、触針式表面粗さ測定器を用いて供試表面の中心線平均粗さ（Ra）を求め、樹脂層表面の微細な平滑性を評価した。なお、使用された測定器はサーフコーダーAY-41型（小坂研究所製）であった。

2. 光沢度

光沢度計を用いて、供試表面の入射角 60° における光沢度を測定した。使用された光沢度計はグロスメーターGM-26D型（村上色彩研究所製）であった。

3. 画像の鮮鋭性

供試写真印画紙用支持体の、二酸化チタンを含有する樹脂層表面にコロナ放電処理を施した後、この上に常法により写真乳剤を塗布、乾燥して写真乳剤層を形成し、これにテスト用画像パターンを用いて露光し、現像処理を施した。得られた写真画像について、目視評価によりその鮮鋭性を評価し、その結果をA：最も良い、B：良い、C：普通の三段階に表示した。

実施例1

低密度ポリエチレン粒子（平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）60重量部と、アナターゼ型二酸化チタン（平均粒径 $0.24 \mu\text{m}$ ）40重量部とを混合し、この混合物を高速気流中衝撃法（奈良機械製：ハイブリダイゼーションシステムを使用した）により、ローターの回転数：15000回転/分、処理50

時間：10分間の条件で処理した。この処理によって得られた複合粒子中の二酸化チタンの割合は40重量%であった。

【0018】上記複合粒子と、この複合粒子にたいして離型剤5%、およびラテックス5%、分散剤0.1%、並びに染料としてウルトラマリンブルー0.075%、およびウルトラマリンヴァイオレット0.08%とを水に分散して、複合粒子濃度が50%の分散塗布液を調製した。LBPよりなる坪量170g/m²の原紙をシート状基体として使用し、その片面に低密度ポリエチレンを30μmの厚さに被覆し、その反対面上に前記分散塗布液をメイヤーバーを用いて手塗りによって、乾燥後の塗工層量が35g/m²となるように塗布した。

【0019】この塗膜を50℃で送風乾燥した後、塗工面にポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを当て、このPETフィルム面に表面温度が150℃に調節されたドラムロールを接触させて塗工層を加熱熔融させ、これを冷却固化させた。次にPETフィルムを剥して樹脂被覆層を形成し、写真印画紙用支持体を得た。なおPETフィルムとしては、通常品(厚さ75μm、150℃におけ

*【0020】得られた写真印画紙用支持体のテスト結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同じ操作を行った。但し、複合粒子からなる樹脂被覆層を形成する際に、PETフィルムとして低熱収縮品(厚さ：125μm、150℃における熱収縮率：0.3%)を使用した。得られた写真印画紙用支持体のテスト結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同じ操作を行った。但し、複合粒子からなる樹脂被覆層を形成する際に、離型剤を塗布した鏡面ロールに塗工層表面に当て、ロール温度150℃でこれを加熱熔融し、次に固化した。得られた写真印画紙用支持体のテスト結果を第1表に示す。

参考例

参考例として押出しコーティングにより原紙上にポリエチレン被覆層(二酸化チタン13%配合)を形成して、製造された市販写真印画紙用支持体を上記と同じテストに供した。テスト結果を第1表に示す。

【0021】

【表1】

項 目 実施例	樹脂被覆層中の二酸化チタン含有率(%)	平滑化表面の種類	平滑性 (Ra) (μm)	光沢度 (60°)	写真画像の鮮鋭性
実施例1	40	PET (普通品)	0.14	94	A
実施例2	40	PET (低熱収縮品)	0.16	113	B
実施例3	40	鏡面ロール	0.18	90	B
参考例	13	—	0.2	88	C

【0022】

【発明の効果】本発明方法によって、多量の白色顔料を含有し、かつ表面平滑性および光沢度にすぐれた樹脂被覆層をシート状基体上に形成することが可能になり、そ

れによって、鮮鋭性にすぐれた写真画像を形成し得る写真印画紙の製造を可能にする支持体を得られるようになった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

D21H 19/44
27/00

識別記号

庁内整理番号

7199-3B

FI

D21H 5/00

技術表示箇所

Z